

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-089261

(43)Date of publication of application : 25.03.2003

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B41J 2/01

C09D 11/00

(21)Application number : 2001-283083

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 18.09.2001

(72)Inventor : TAKABAYASHI TOSHIYUKI

(54) INK JET RECORDING METHOD, INK PRECURSOR, RECORDING MEDIUM AND RECORDING DEVICE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an ink jet recording method with advantages such as superb ink discharge performance, sharp image quality and high image shelf stability after printing, a precursor composed of an ink composition and a reaction liquid, used in the recording method, a recording medium printed by the recording method and a recording device used in the recording method.

**SOLUTION:** In the ink jet recording method of a radiation-curing and reaction type, by which an ink image is formed in a recording medium by means of a recording head with a plurality of nozzles which enable ink droplets to be selectively discharged under control, right before the ink droplets are discharged, at least one reaction liquid containing a photopolymerization initiator is added to the ink composition containing a coloring agent and a photopolymerizable monomer or an oligomer and the discharge of the mixture is carried out.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-89261  
(P2003-89261A)

(43) 公開日 平成15年3月25日 (2003.3.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	A 2 C 0 5 6
			B 2 H 0 8 6
			E 4 J 0 3 9
B 4 1 J 2/01		C 0 9 D 11/00	
C 0 9 D 11/00		B 4 1 J 3/04	1. 0 1 Z
		審査請求 未請求 請求項の数11	O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-283083 (P2001-283083)

(22) 出願日 平成13年9月18日 (2001.9.18)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 高林 敏行

東京都目黒区さくら町1番地コニカ株式会  
社内

Fターム (参考) 2C056 EA13 FD20 HA41

2H086 BA01 BA02 BA41 BA54 BA55

BA59 BA60 BA61

4J039 AD02 AD09 AD10 AD11 AD12

AD13 AD14 AE04 AE06 AE07

AE08 BE01 BE27 EA41 EA42

EA44 EA46 GA24

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録方法、インク前駆体、記録媒体及び記録装置

(57) 【要約】

【課題】 インクの吐出性、画像品質、印刷後の画像保存性に優れたインクジェット記録方法、その記録方法に用いられるインク組成物と反応液からなる前駆体、その記録方法によって印字された記録媒体及びその記録方法に用いられる記録装置を提供すること。

【解決手段】 選択的にインク滴の吐出制御可能な複数のノズルを有する記録ヘッドで記録媒体にインク像を形成する放射線硬化反応型のインクジェット記録方法において、吐出直前に色剤と光重合性モノマーまたはオリゴマーを含有するインク組成物に、光重合開始剤を含有する少なくとも1つの反応液を混合した後、吐出することを特徴とするインクジェット記録方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 選択的にインク滴の吐出制御可能な複数のノズルを有する記録ヘッドで記録媒体にインク像を形成する放射線硬化反応型のインクジェット記録方法において、吐出直前に色剤と光重合性モノマーまたはオリゴマーを含有するインク組成物に、光重合開始剤を含有する少なくとも1つの反応液を混合した後、吐出することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項2】 選択的にインク滴の吐出制御可能な複数のノズルを有する記録ヘッドで記録媒体にインク像を形成する放射線硬化反応型のインクジェット記録方法において、吐出直前に色剤と光重合開始剤を含有するインク組成物に、光重合性モノマーまたはオリゴマーを含有する少なくとも1つの反応液を混合した後、吐出することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項3】 色剤が顔料であることを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェット記録方法。

【請求項4】 光重合性モノマーまたはオリゴマーが単官能または2官能であることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項5】 硬化反応が紫外線照射により行なわれ、紫外線照射量が $100 \sim 10,000 \text{ mJ/cm}^2$ であることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項6】 インク組成物と少なくとも1つの反応液を吐出直前に加熱し混合した後、吐出することを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項7】  $40 \sim 100^\circ\text{C}$ に加熱することを特徴とする請求項6に記載のインクジェット記録方法。

【請求項8】 前記インク組成物及び反応液を混合し調製したインクの粘度が $25^\circ\text{C}$ で $60 \sim 10,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、かつ $40 \sim 100^\circ\text{C}$ で $0.1 \sim 25 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とするインク組成物及び反応液からなるインク前駆体。

【請求項9】 請求項1～7の何れか1項に記載のインクジェット記録方法によって印字された記録媒体。

【請求項10】 記録媒体が非インク吸収性であることを特徴とする請求項9に記載の記録媒体。

【請求項11】 請求項1～7の何れか1項に記載のインクジェット記録方法に用いられる記録装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、あらゆる記録媒体に高精細な画像を再現でき、画像保存性が良好なインクジェット記録方法、その記録方法に用いられるインク組成物と反応液からなるインク前駆体、その記録方法によって印字された記録媒体及びその記録方法に用いられる記録装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来よりインクジェット記録用インク組成物としては、水溶性液体インク組成物が広く使われている。

【0003】また、特開昭56-93776号には金属面に接着性のよい紫外線硬化樹脂型インキ組成物が記載されており、更に、紫外線を照射することによって硬化するインクジェット記録用インクとして、米国特許第4,228,438号に記載のエポキシ変性アクリル樹脂及びウレタン変性アクリル樹脂をバインダーとして使用し、かつ $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子径の顔料を着色成分としたインク、あるいは特開昭58-32674号に記載のカチオン重合性のエポキシ樹脂をバインダーに用いたインク、特開平5-186725号に記載の水溶性または非水溶性染料を使用したものがあり、普通紙、再生紙への印字を容易にしたものが記載されている。

【0004】一方、プラスチック基板への画像形成方式として、特開昭52-142516号に記載されているように、紫外線硬化型樹脂に昇華性染料を用いたものが知られている。特開平9-183927号には、インクジェット記録方式でコーティングする紫外線硬化型樹脂組成物が記載されている。特開平9-165540号には、顔料と紫外線硬化樹脂を含有する水系インクによりノズルの目詰まりをなくしたものが記載されている。

【0005】また、室温で固体のワックス等を素材としたホットメルト型インク組成物を用いて、加熱等により液化し、何らかのエネルギーを加えて噴射させ、記録媒体上に付着しつつ冷却固化し記録ドットを形成するホットメルト型インクジェット記録方式が提案されている。このインクは室温で固体状であるため、付着後直ちに固化し「にじみ」もなく、和紙から画用紙、葉書といったさまざまな記録媒体を前処理等なしで用いることができる利点がある。米国特許第4,391,369号、同4,484,948号には、紙質に関係なく良好な印刷品質を提供するインク組成物が記述されている。

【0006】前記水系インクを印刷に用いた場合、インク吸収性のない記録媒体に対しては印刷が困難で、専用紙を使用する場合にも大型のインク乾燥装置が必要である。また、にじみの問題から高精細印刷は困難で解像度に限界があるため用途が限られる。

【0007】単純に紫外線等の光で記録液を硬化させる方式は、硬化速度が不十分で、にじみの問題で高精細印刷は困難で解像度に限界があるため用途が限られる。また、画像保存性に劣る面があった。

【0008】有機顔料を着色剤として用いたインクジェット記録方式は、特に耐候性の点で染料を用いたインクジェット記録方式に比べて多くの利点があるので、OA機器、一般家庭用プリンタ、ファクシミリ等オフィスプリンタにとどまらず室内外用ポスター、大型看板、車、ガラス、エレベータ、壁及び建物の装飾、さらには布へのプリント等への応用が期待されている。

【0009】インクジェット用インク組成物に有機顔料を着色剤として用いた場合には、液中で分離しやすいという欠点を有していた。液中に分散した粒子の沈降は、周知のごとく、粒子の粒径、分散媒体の粘度及び沈降時間に依存して変化し、分散媒体の粘度が高いほど沈降しにくい。一方、インクジェットプリンタで印刷する際には、インクの粘度は低い方が高速化、高密度化に有利で高信頼性印刷に適しており、両者は互いに相反する関係にあった。

【0010】ワックスを用いたホットメルトタイプのインクは高速印刷は可能であるが、印字ドットが厚くなって画像品質が悪くなるばかりでなく、画像の耐擦性が非常に低く印刷後の信頼性を得るのが難しかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、インクの吐出性、画像品質、印刷後の画像保存性に優れたインクジェット記録方法、その記録方法に用いられるインク組成物と反応液からなる前駆体、その記録方法によって印字された記録媒体及びその記録方法に用いられる記録装置を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記手段により達成される。

【0013】1. 選択的にインク滴の吐出制御可能な複数のノズルを有する記録ヘッドで記録媒体にインク像を形成する放射線硬化反応型のインクジェット記録方法において、吐出直前に色剤と光重合性モノマーまたはオリゴマーを含有するインク組成物に、光重合開始剤を含有する少なくとも1つの反応液を混合した後、吐出することを特徴とするインクジェット記録方法。

【0014】2. 選択的にインク滴の吐出制御可能な複数のノズルを有する記録ヘッドで記録媒体にインク像を形成する放射線硬化反応型のインクジェット記録方法において、吐出直前に色剤と光重合開始剤を含有するインク組成物に、光重合性モノマーまたはオリゴマーを含有する少なくとも1つの反応液を混合した後、吐出することを特徴とするインクジェット記録方法。

【0015】3. 色剤が顔料であることを特徴とする上記1または2に記載のインクジェット記録方法。

【0016】4. 光重合性モノマーまたはオリゴマーが単官能または2官能であることを特徴とする上記1～3の何れか1項に記載のインクジェット記録方法。

【0017】5. 硬化反応が紫外線照射により行なわれ、紫外線照射量が $100 \sim 10,000 \text{ mJ/cm}^2$ であることを特徴とする上記1～4の何れか1項に記載のインクジェット記録方法。

【0018】6. インク組成物と少なくとも1つの反応液を吐出直前に加熱し混合した後、吐出することを特徴とする上記1～5の何れか1項に記載のインクジェット記録方法。

【0019】7.  $40 \sim 100^\circ\text{C}$ に加熱することを特徴とする上記6に記載のインクジェット記録方法。

【0020】8. 前記インク組成物及び反応液を混合し調製したインクの粘度が $25^\circ\text{C}$ で $60 \sim 10,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、かつ $40 \sim 100^\circ\text{C}$ で $0.1 \sim 25 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とするインク組成物及び反応液からなるインク前駆体。

【0021】9. 上記1～7の何れか1項に記載のインクジェット記録方法によって印字された記録媒体。

【0022】10. 記録媒体が非インク吸収性であることを特徴とする上記9に記載の記録媒体。

【0023】11. 上記1～7の何れか1項に記載のインクジェット記録方法に用いられる記録装置。

【0024】以下本発明を詳細に説明する。本発明者は鋭意研究の結果、選択的にインク滴の吐出制御可能な複数のノズルを有する記録ヘッドで記録媒体にインク像を形成する放射線硬化反応型のインクジェット記録方法において、(1)吐出直前に色剤と光重合性モノマーまたはオリゴマーを含有するインク組成物に、光重合開始剤を含有する少なくとも1つの反応液を混合した後、または、(2)色剤と光重合開始剤を含有するインク組成物に、光重合性モノマーまたはオリゴマーを含有する少なくとも1つの反応液を混合した後、吐出することにより、インクの吐出性、画像品質、印刷後の画像保存性に優れたインクジェット記録方法が得られることを見出した。

【0025】また、本発明の効果をより発現するためには、上記色剤が顔料であること、光重合性モノマーまたはオリゴマーが単官能または2官能であること、硬化反応が紫外線照射により行なわれ紫外線照射量が $100 \sim 10,000 \text{ mJ/cm}^2$ であること、インク組成物と少なくとも1つの反応液を吐出直前に加熱し、好ましくは $40 \sim 100^\circ\text{C}$ に加熱し混合した後、吐出することが好ましい。また、インク組成物及び反応液は、混合後の液の粘度が $25^\circ\text{C}$ で $60 \sim 10,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ で $0.1 \sim 20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ となること、記録媒体が非インク吸収性であることが好ましい。

【0026】次に、本発明に用いられる光重合性モノマー、オリゴマー及び光重合開始剤について詳細に説明する。

【0027】〔光重合性モノマー、オリゴマー、光重合開始剤〕光重合性モノマー、オリゴマーとしては、ラジカル重合性モノマー、オリゴマー、及びカチオン重合性モノマー、オリゴマーがある。その添加量は、インク組成物と反応液混合後の液で、 $30 \sim 97$ 質量%が好ましく、 $50 \sim 95$ 質量%がより好ましい。また、光重合開始剤の添加量は、インク組成物と反応液混合後の液で、 $1 \sim 10$ 質量%が好ましく、 $1 \sim 5$ 質量%がより好ましい。

【0028】(ラジカル重合性モノマー、オリゴマー、

光重合開始剤)ラジカル重合性モノマー、オリゴマーは、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物であり、分子中にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有するモノマー、オリゴマーである。例えば、特開平7-159983号、特公平7-31399号、特開平8-224982号、同10-863号、同9-134011号に記載されている光重合性組成物を用いた光硬化型材料等である。ラジカル重合性モノマー、オリゴマーは1種のみ用いてもよく、また目的とする特性を向上するために任意の比率で2種以上を併用してもよい。

【0029】ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸及びそれらの塩、エステル、ウレタン、アミドや無水物、アクリロニトリル、スチレン、さらに種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ウレタン等のラジカル重合性化合物が挙げられる。具体的には、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、カルビトールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、エポキシアクリレート等のアクリル酸誘導体、メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン等のメタクリル誘導体、その他、アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル

化合物の誘導体が挙げられ、さらに具体的には、山下晋三編、「架橋剤ハンドブック」、(1981年大成社)；加藤清視編、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」(1985年、高分子刊行会)；ラドテック研究会編、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、79頁、(1989年、シーエムシー)；滝山栄一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、(1988年、日刊工業新聞社)等に記載の市販品もしくは業界で公知のラジカル重合性ないし架橋性のモノマー、オリゴマーを用いることができる。

【0030】本発明において、ラジカル重合性モノマーまたはオリゴマーは、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合が1つの単官能、または2つの2官能であることが好ましい。3官能以上ではインク組成物または反応液の安定性が得られず、特に加熱時は不安定となる。

【0031】ラジカル重合性光モノマーまたはオリゴマーの光重合開始剤としては、特公昭59-1281号、同61-9621号、特開昭60-60104号等に記載のトリアジン誘導体、特開昭59-1504号、同61-243807号に記載の有機過酸化物、特公昭43-23684号、同44-6413号、同44-6413号、同47-1604号、米国特許第3,567,453号に記載のジアゾニウム化合物、米国特許第2,848,328号、同第2,852,379号、同第2,940,853号に記載の有機アジド化合物、特公昭36-22062号、同37-13109号、同38-18015号、同45-9610号等に記載のオルトキノンジアジド類、特公昭55-39162号、特開昭59-14023号等及び「マクロモレキュルス(Macromolecules)」、第10巻、第1307頁(1977年)に記載の各種オニウム化合物、特開昭59-142205号に記載のアゾ化合物、特開平1-54440号、ヨーロッパ特許第109,851号、ヨーロッパ特許第126,712号等、「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス」(J. Imag. Sci.)、第30巻、第174頁(1986年)に記載の金属アレン錯体、特願平4-56831号、同4-89535号に記載の(オキソ)スルホニウム有機ホウ素錯体、特開昭61-151197号に記載のチタノセン類、「コーディネーション・ケミストリー・レビュー」(Coordination Chemistry Review)」、第84巻、第85-第277頁(1988年)及び特開平2-182701号に記載のルテニウム等の遷移金属を含有する遷移金属錯体、特開平3-209477号に記載の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体、四臭化炭素や特開昭59-107344号に記載の有機ハロゲン化合物等が挙げられる。これらの重合開始剤はラジカル重合可能なエチレン不飽和結合を有する化合物100質量部に対して0.01~10質量部の範囲で含有されるのが好ましい。

【0032】(カチオン重合性モノマー、オリゴマー、光重合開始剤) また、光重合性モノマー、オリゴマーとしては、カチオン重合性モノマー、オリゴマーが知られており、最近では可視光以上の長波長域に増感されたカチオン重合系の光重合性モノマー、オリゴマーも例えば、特開平6-43633号、同8-324137号等に公開されている。カチオン重合により高分子化の起こるエポキシタイプの紫外線硬化性プレポリマー、モノマーとしては、1分子内にエポキシ基を2個以上含有するプレポリマーを挙げることができる。このようなプレポリマーとしては、例えば、脂環式ポリエポキシド類、多塩基酸のポリグリシジルエステル類、多価アルコールのポリグリシジルエーテル類、ポリオキシアルキレングリコールのポリグリシジルエーテル類、芳香族ポリオール、芳香族ポリオールのポリグリシジルエーテル類、芳香族ポリオールのポリグリシジルエーテル類の水素添加化合物類、ウレタンポリエポキシ化合物類及びエポキシ化ポリブタジエン類等を挙げることができる。これらのプレポリマーは、その一種を単独で使用することもできるし、また、2種以上を混合して使用することもできる。

【0033】カチオン重合性モノマー、オリゴマーとしては、他に例えば下記の(1) スチレン誘導体、(2) ビニルナフタレン誘導体、(3) ビニルエーテル類及び(4) N-ビニル化合物類を挙げることができる。

#### 【0034】(1) スチレン誘導体

例えば、スチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、p-メチル- $\beta$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メトキシ- $\beta$ -メチルスチレン等

#### (2) ビニルナフタレン誘導体

例えば、1-ビニルナフタレン、 $\alpha$ -メチル-1-ビニルナフタレン、 $\beta$ -メチル-1-ビニルナフタレン、4-メチル-1-ビニルナフタレン、4-メトキシ-1-ビニルナフタレン等

#### (3) ビニルエーテル類

例えば、イソブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、p-メチルフェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテル、 $\alpha$ -メチルフェニルビニルエーテル、 $\beta$ -メチルイソブチルビニルエーテル、 $\beta$ -クロロイソブチルビニルエーテル等

#### (4) N-ビニル化合物類

例えば、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン、N-ビニルインドール、N-ビニルピロール、N-ビニルフェノチアジン、N-ビニルアセトアニリド、N-ビニルエチルアセトアミド、N-ビニルスクシンイミド、N-ビニルフタルイミド、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルイミダゾール等。

【0035】カチオン重合性モノマー、オリゴマーの重合開始剤としては、芳香族オニウム塩を挙げることがで

きる。この芳香族オニウム塩として、周期表第V a族元素の塩、例えばホスホニウム塩(例えばヘキサフルオロリン酸トリフェニルフェナシルホスホニウム等)、第VI a族元素の塩、例えばスルホニウム塩(例えばテトラフルオロホウ酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロリン酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロリン酸トリス(4-チオメトキシフェニル)、スルホニウム及びヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム等)、及び第VII a族元素の塩、例えばヨードニウム塩(例えば塩化ジフェニルヨードニウム等)を挙げることができる。このような芳香族オニウム塩をエポキシタイプのカチオン重合性モノマー、オリゴマーの重合開始剤として使用することは、米国特許第4,058,401号、同第4,069,055号、同第4,101,513号及び同第4,161,478号に詳述されている。

【0036】好ましいカチオン重合性モノマー、オリゴマーの重合開始剤としては、第VI a族元素のスルホニウム塩が挙げられる。その中でも、紫外線硬化性と紫外線硬化性の組成物の貯蔵安定性の観点からすると、ヘキサフルオロアンチモン酸トリアリールスルホニウムが好ましい。また、フォトポリマーハンドブック(フォトポリマー懇話会編、工業調査会発行、1989年)の39~56頁に記載の光重合開始剤、特開昭64-13142号、特開平2-4804号に記載されている化合物を用いることが可能である。

【0037】あらゆる記録媒体に、にじみのない高精細な画像を印字するためには、記録媒体にインクが着弾する際のインク粘度は高いことが望まれる。特に、色剤が顔料の場合、顔料が沈降しにくい分散安定性の良好なインクを得るためには、インク粘度は高いことが望まれる。

【0038】一方、インクジェットプリンタで印刷を実施するに際しては、記録ヘッドから出射される時のインクの粘度は、低い方が高速化、高密度化に対して有利で、高速高精細印刷に適している。

【0039】本発明のインクジェット記録方法では、インク前駆体となるインク組成物と少なくとも1つの反応液を吐出直前に加熱し混合した後、吐出することが好ましく、加熱は40~100℃がより好ましい。また、インク組成物に少なくとも1つの反応液を混合させた後のインクの粘度が25℃で60~10,000 mPa・s、かつ40~100℃で0.1~25 mPa・sとなるインク組成物及び反応液を用いることが好ましい。

【0040】25℃で60 mPa・sより粘度が低いと着弾時ににじみが発生することがあり、40~100℃で25 mPa・sを超えると、安定に吐出することができなくなる。非インク吸収性の記録媒体へ印字する場合、にじみの問題は顕著となる。粘度は、回転粘度計、例えば、トキメック製EDLモデルで測定することがで

きる。

【0041】非インク吸収性記録媒体とは、インク吸収性のない記録媒体、あるいはインク吸収性の低い記録媒体、あるいはインク吸収性のない材料またはインク吸収性の低い材料からなる表面層（印字層）を有する記録媒体であり、インク吸収性のない材料またはインク吸収性の低い材料、あるいは、非インク吸収性材料は、例えば、各種のプラスチックや金属である。通常のインクジェット記録媒体は表面層として膨潤型または空隙型のインク吸収層を有するが、本発明ではインクは着弾後直ぐに硬化されるので、非インク吸収性記録媒体が使用できる。

【0042】〔色剤〕本発明に用いられる色剤としては耐候性に優れた顔料が好ましいが、水溶性染料及び油溶性染料等の任意の公知の色剤が使用できる。

【0043】本発明に好ましく用いられる顔料について述べる。本発明では、発色性（添加濃度当たりの色濃度）は必ずしも高くなく、均質の微粒子分散体の製造が困難なため高濃度とすると粘度が増大する現象があってインクジェット用インクとしては従来実用化されていなかった顔料が使用できる。本発明では例えばカラーインデックスに記載される下記の番号の有機または無機顔料が使用できる。

【0044】赤あるいはマゼンタ顔料としては、Pigment Red 3、5、19、22、31、38、43、48:1、48:2、48:3、48:4、48:5、49:1、53:1、57:1、57:2、58:4、63:1、81、81:1、81:2、81:3、81:4、88、104、108、112、122、123、144、146、149、166、168、169、170、177、178、179、184、185、208、216、226、257、Pigment Violet 3、19、23、29、30、37、50、88、Pigment Orange 13、16、20、36、青またはシアン顔料としては、pigment Blue 1、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17-1、22、27、28、29、36、60、緑顔料としては、Pigment Green 7、26、36、50、黄顔料としては、Pigment Yellow 1、3、12、13、14、17、34、35、37、55、74、81、83、93、94、95、97、108、109、110、137、138、139、153、154、155、157、166、167、168、180、185、193、黒顔料としては、Pigment Black 7、28、26等が目的に応じて使用できる。

【0045】具体的に商品名を示すと、例えば、クロモファインイエロー 2080、5900、5930、AF-1300、2700L、クロモファインオレンジ

3700L、6730、クロモファインスカーレット 6750、クロモファインマゼンタ 6880、6886、6891N、6790、6887、クロモファインバイオレット RE、クロモファインレッド 6820、6830、クロモファインブルー HS-3、5187、5108、5197、5085N、SR-5020、5026、5050、4920、4927、4937、4824、4933GN-EP、4940、4973、5205、5208、5214、5221、5000P、クロモファイングリーン 2GN、2GO、2G-550D、5310、5370、6830、クロモファインブラック A-1103、セイカファストエロー 10GH、A-3、2035、2054、2200、2270、2300、2400(B)、2500、2600、ZAY-260、2700(B)、2770、セイカファストレッド 8040、C405(F)、CA120、LR-116、1531B、8060R、1547、ZAW-262、1537B、GY、4R-4016、3820、3891、ZA-215、セイカファストカーミン 6B1476T-7、1483LT、3840、3870、セイカファストボルドー 10B-430、セイカライトローズ R40、セイカライトバイオレット B800、7805、セイカファストマルーン 460N、セイカファストオレンジ 900、2900、セイカライトブルー C718、A612、シアニンブルー 4933M、4933GN-EP、4940、4973（大日精化工業製）、KET Yellow 401、402、403、404、405、406、416、424、KET Orange 501、KET Red 301、302、303、304、305、306、307、308、309、310、336、337、338、346、KET Blue 101、102、103、104、105、106、111、118、124、KET Green 201（大日本インキ化学製）、Colortex Yellow 301、314、315、316、P-624、314、U10GN、U3GN、UNN、UA-414、U263、Finecol Yellow T-13、T-05、Pigment Yellow 1705、Colortex Orange 202、Colortex Red 101、103、115、116、D3B、P-625、102、H-1024、105C、UFN、UCN、UBN、U3BN、URN、UGN、UG276、U456、U457、105C、USN、Colortex Maroon 601、Colortex Brown B610N、Colortex Violet 600、Pigment Red 122、Colortex Blue 516、517、518、519、A818、P-908、510、Colortex Green 402、403、Colort

ex Black 702、U905 (山陽色素製)、Lionol Yellow 1405G、Lionol Blue FG7330、FG7350、FG7400G、FG7405G、ES、ESP-S (東洋インキ製)、Toner Magenta E02、Permanent Rubinf6B、Toner Yellow HG、Permanent Yellow GG-02、Hostapeam BlueB2G (ヘキストインダストリー製)、カーボンブラック#2600、#2400、#2350、#2200、#1000、#990、#980、#970、#960、#950、#850、MCF88、#750、#650、MA600、MA7、MA8、MA11、MA100、MA100R、MA77、#52、#50、#47、#45、#45L、#40、#33、#32、#30、#25、#20、#10、#5、#44、CF9 (三菱化学製) 等が挙げられる。

【0046】また、顔料を予め水や溶剤に高濃度分散した分散液を使用することもできる。例えば、MICROPIGMO WMBK-5、WMBE-5、WMRD-5、WMYW-5、AMBK-2、AMYW-2、AMBE-4 (オリエント化学製) 等が挙げられる。

【0047】顔料の添加量はインク組成物と反応液の合計100部に対し1~20質量部が適量である。1質量部未満では画像品質が低下し、20質量部より多いとインク粘度特性に悪影響を与える。また、色の調整等で2種類以上の色剤を適時混合して使用できる。

【0048】本発明のインク組成物に更に機能性を発現するため、各種の増感剤、光安定化剤、表面処理剤、界面活性剤、粘度低下剤、酸化防止剤、老化防止剤、架橋促進剤、重合禁止剤、可塑剤、防腐剤、pH調整剤、消泡剤、保湿剤、分散剤等を混合することができる。

【0049】(硬化) 本発明においては、記録媒体上に画像形成後、速やかにその画像を硬化する。硬化する手段としては、紫外線 (UV) 照射ランプ、電子線、熱等

が挙げられる。UV照射ランプにおいては熱が発生し、被記録体に変形してしまう可能性があるため、冷却機構、例えば、コールドミラー、コールドフィルター、ワーク冷却等が具備されていることが望ましい。ランプの種類としては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライド等がある。超高圧水銀灯は点光源であるが、光学系と組み合わせて光利用効率を高くしたDeepUVタイプは、短波長領域の照射が可能である。メタルハライドは、波長領域が広いため着色物に有効である。Pb、Sn、Fe等の金属のハロゲン化物が用いられ、光重合開始剤の吸収スペクトルに合わせて選択できる。硬化に有効であるランプであれば、特に制限なく使用できる。

【0050】なお、紫外線硬化技術については多くの成書があり、井本稔等編著「UV・EV硬化技術」総合技術センター (昭和57年) が挙げられる。

【0051】本発明のインクジェット記録方法においては、硬化反応が紫外線照射により行なわれ、紫外線照射量が100~10,000mJ/cm<sup>2</sup>であることが好ましい。

【0052】本発明のインクジェット記録方法に用いられる記録装置は、通常のインクジェット記録装置に、上記紫外線等の放射線照射部材、インク組成物と反応液を混合し温度調整して記録ヘッドへ液供給する部材を有する。

【0053】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0054】実施例1

〔インク前駆体セットの作製〕公知の製造方法により、表1に記載の化合物を用いて表2、3に記載の組成の本発明のインク前駆体セット (インク組成物、反応液) 1~4及び比較のインク前駆体セットA~Cを作製した。

【0055】

【表1】



分類	記号	化合物名
色材	CK1	CI pigment Black 7
	CC1	CI pigment Blue 15:3
	CM1	CI pigment Red 122
	CY1	CI pigment Yellow 93
光重合開始剤	P1	日本チバガイギー社製イルガキュア 184
光重合性モノマー、オリゴマー、その他	M1	1,6-ヘキサジオールジアクリレート
	M2	2-フェノキシエチルアクリレート
	M3	ポリプロピレングリコールジアクリレート
	M4	オクチルアクリレート
	M5	エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート
	M6	共栄化学社製 AT-600
	M7	新中村化学社製 A-9300
	M8	2-フェノキシエタノール
	M9	p-メトキシフェノール
	M10	エチレングリコール
	M11	グリセリン
	M12	トリエチレングリコールモノブチルエーテル
	M13	2-ヒドロキシノン
	M14	水

【0056】

【表2】

インク前駆体セット No.	種類	Kインク		Cインク		Mインク		Yインク		混合液粘度 (mPa・s)		備 考
		種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	23℃	60℃	
1	インク組成物	CK1	5.0	CC1	2.5	CM1	3.0	CY1	2.5	—	—	本発明
		M1	15.0	M1	15.0	M1	15.0	M1	15.0	—	—	
		M2	20.0	M2	20.0	M2	20.0	M2	20.0	—	—	
		M3	5.0	M3	7.5	M3	7.0	M3	7.5	—	—	
		M4	25.0	M4	25.0	M4	25.0	M4	25.0	—	—	
	反応液	P1	5.0	P1	7.5	P1	7.0	P1	7.5	—	—	
		M5	25.0	M5	22.5	M5	23.0	M5	22.5	—	—	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25.0	15.0	
2	インク組成物	CK1	5.0	CC1	2.5	CM1	3.0	CY1	2.5	—	—	本発明
		P1	5.0	P1	7.5	P1	7.0	P1	7.5	—	—	
		M5	25.0	M5	25.0	M5	25.0	M5	25.0	—	—	
	反応液	M1	30.0	M1	30.0	M1	30.0	M1	30.0	—	—	
		M2	10.0	M2	10.0	M2	10.0	M2	10.0	—	—	
		M3	5.0	M3	5.0	M3	5.0	M3	5.0	—	—	
		M6	20.0	M6	20.0	M6	20.0	M6	20.0	—	—	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100.0	18.0	
3	インク組成物	CK1	5.0	CC1	2.5	CM1	3.0	CY1	2.5	—	—	本発明
		M1	30.0	M1	30.0	M1	30.0	M1	30.0	—	—	
		M2	10.0	M2	10.0	M2	10.0	M2	10.0	—	—	
		M3	5.0	M3	7.5	M3	7.0	M3	7.5	—	—	
		M6	20.0	M6	20.0	M6	20.0	M6	20.0	—	—	
	反応液	P1	5.0	P1	7.5	P1	7.0	P1	7.5	—	—	
		M5	25.0	M5	22.5	M5	23.0	M5	22.5	—	—	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	300.0	20.0	
4	インク組成物	CK1	5.0	CC1	2.5	CM1	3.0	CY1	2.5	—	—	本発明
		M1	4.0	M1	4.0	M1	4.0	M1	4.0	—	—	
		M2	10.0	M2	10.0	M2	10.0	M2	10.0	—	—	
		M3	10.0	M3	10.0	M3	10.0	M3	10.0	—	—	
		M4	36.0	M4	33.5	M4	33.0	M4	33.5	—	—	
	反応液	P1	5.0	P1	7.5	P1	7.0	P1	7.5	—	—	
		M5	25.0	M5	22.5	M5	23.0	M5	22.5	—	—	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	200.0	20.0	

単位：質量部（粘度を除く）

【0057】

【表3】

インク前駆体 セットNo.	種類	Kインク		Cインク		Mインク		Yインク		備考
		種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	
A	インク組成物	CK1	5.0	CC1	2.5	CM1	3.0	CY1	2.5	比較
		M1	30.0	M1	30.0	M1	30.0	M1	30.0	
		M2	10.0	M2	10.0	M2	10.0	M2	10.0	
		M3	5.0	M3	7.5	M3	7.0	M3	7.5	
		M6	20.0	M6	20.0	M6	20.0	M6	20.0	
	反応液	P1	5.0	P1	7.5	P1	7.0	P1	7.5	
U	インク組成物	CK1	5.0	CC1	2.5	CM1	3.0	CY1	2.5	比較
		M1	15.0	M1	15.0	M1	15.0	M1	15.0	
		M2	10.0	M2	10.0	M2	10.0	M2	10.0	
		M3	5.0	M3	7.5	M3	7.0	M3	7.5	
		M6	20.0	M6	20.0	M6	20.0	M6	20.0	
	反応液	P1	5.0	P1	7.5	P1	7.0	P1	7.5	
C	インク組成物	CK1	5.0	CC1	2.5	CM1	3.0	CY1	2.5	比較
		M10	0.0	M10	11.1	M10	9.0	M10	3.9	
		M11	11.1	M11	18.3	M11	16.8	M11	9.3	
		M12	11.8	M12	5.7	M12	5.6	M12	6.7	
		M13	2.8	M13	2.5	M13	2.4	M13	5.4	
		M14	69.3	M14	59.9	M14	63.2	M14	72.2	

単位：質量部

## 【0058】〔評価〕

(粘度) インク前駆体セット1～4について、それぞれのインク組成物と反応液を混合した直後の液の25℃及び60℃における粘度を回転粘度計(トキメック製EDLモデル)を用いて測定した。その結果を表2に示す。

【0059】(画像形成) コニカ(株)社製、ラージフォーマットインクジェットプリンタ「IGUAZU(イグアス)1044SD」を改良し、記録ヘッドへ液供給するラインの直前に2種以上の液を混合するタンクを設け、また液供給ラインを温調(60℃設定)できるようにした。

【0060】次に、表4、5に記載のように各インク組成物と反応液を混合した液を用いて記録媒体上に画像形成(文字、文字付き画像パターン、ベタ画像)した。

【0061】画像形成後、365nmの波長のメタルハライドタイプの照射ランプを用いて1,000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線照射を行った。

【0062】紫外線照射を行った試料について、以下のようにして文字品質、色混じり(にじみ)及び画像保存性を評価した。その結果を表4、5に示す。

【0063】(文字品質) K(ブラック)濃度1.83で8ポイント文字を印字し文字のガサツキ及び各色1ドットの形状をルーペで拡大し、下記基準で評価した。

## 【0064】

◎・・・ガサツキがなく、ドット形状が真円  
○・・・僅かにガサツキが見え、ドット形状が真円  
△・・・ガサツキが見え、ドット形状がやや乱れる  
×・・・ガサツキが見え、ドット形状が悪い  
(色混じり(にじみ)) M(マゼンタ)濃度1.53のベタ画像上に、K(ブラック)濃度1.83の8ポイント文字を配した画像パターン及び各色1ドットを出力し、10分後の品質をルーペで拡大し、下記基準で目視評価した。

## 【0065】

◎・・・ガサツキがなく、ドット形状が真円  
○・・・僅かにガサツキが見え、ドット形状は真円  
△・・・ガサツキが見え、ドット形状がやや乱れる  
×・・・ガサツキが見え、ドット形状が悪い  
(画像保存性) K(ブラック)濃度1.83、C(シアン)濃度1.48、M(マゼンタ)濃度1.53、Y(イエロー)濃度1.04のベタ画像形成後の試料を、55℃、48%RHの環境化に3日間放置し、各色を代表してM(マゼンタ)色の濃度を測定し、濃度変化を評価した。濃度はX-rite 528にて測定した。

## 【0066】

## 【表4】

試料 No.	インク前駆体 セット No.	記録媒体	紫外線 照射	文字 品質	色混じり	画像 保存性	備 考
1	A	OPP	有	○	○	-0.06	比較例
2	A	OPS	有	△	△	-0.06	比較例
3	A	PET	有	△	△	-0.06	比較例
4	A	アルミ	有	○	○	-0.08	比較例
5	A	普通紙	有	○	○	-0.06	比較例
6	B	OPP	有	△	△	-0.10	比較例
7	B	OPS	有	×	×	-0.10	比較例
8	B	PET	有	×	×	-0.10	比較例
9	B	アルミ	有	△	△	-0.14	比較例
10	B	普通紙	有	△	△	-0.10	比較例
11	C	OPP	無	×	×	-0.02	比較例
12	C	OPS	無	×	×	-0.02	比較例
13	C	PET	無	×	×	-0.02	比較例
14	C	アルミ	無	×	×	-0.04	比較例
15	C	普通紙	無	△	△	-0.02	比較例

O:P:P: 延伸ポリプロピレン

O:P:S: 延伸ポリスチレン

P:E:T: ポリエチレンテレフタレート

【0067】

【表5】

試料 No.	インク前駆体 セット No.	記録媒体	紫外線 照射	文字 品質	色混じり	画像 保存性	備 考
16	1	OPP	有	○	○	-0.01	本発明
17	1	OPS	有	○	○	-0.01	本発明
18	1	PET	有	○	○	-0.01	本発明
19	1	アルミ	有	○	○	-0.02	本発明
20	1	普通紙	有	△	△	-0.01	本発明
21	2	OPP	有	○	○	-0.02	本発明
22	2	OPS	有	◎	◎	-0.02	本発明
23	2	PET	有	◎	◎	-0.02	本発明
24	2	アルミ	有	○	○	-0.04	本発明
25	2	普通紙	有	○	○	-0.02	本発明
26	3	OPP	有	◎	○	-0.02	本発明
27	3	OPS	有	◎	◎	-0.02	本発明
28	3	PET	有	◎	◎	-0.02	本発明
29	3	アルミ	有	◎	○	-0.04	本発明
30	3	普通紙	有	○	○	-0.02	本発明
31	4	OPP	有	○	○	0	本発明
32	4	OPS	有	◎	◎	0	本発明
33	4	PET	有	◎	◎	0	本発明
34	4	アルミ	有	○	○	-0.01	本発明
35	4	普通紙	有	○	○	0	本発明

【0068】表4、5より本発明の試料は、各種記録媒体に対し文字品質、色混じり及び画像保存性が良好であることが分かる。

【0069】

【発明の効果】本発明により、インクの吐出性、画像品

質、印刷後の画像保存性に優れたインクジェット記録方法、その記録方法に用いられるインク組成物と反応液からなる前駆体、その記録方法によって印字された記録媒体及びその記録方法に用いられる記録装置を提供することができる。